

BK

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報(A) 平4-46352

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月17日

G 03 G 5/06  
 // C 07 D 235/08  
 241/42  
 265/36  
 279/16  
 417/06

3 1 8 A

6906-2H  
 7180-4C  
 6529-4C  
 7624-4C  
 8317-4C  
 9051-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 感光体

⑮ 特 願 平2-155856

⑯ 出 願 平2(1990)6月14日

⑰ 発 明 者 植 田 秀 昭 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
 ミノルタカメラ株式会社内

⑱ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 大阪国際ビル  
 社

⑲ 代 理 人 弁理士 青 山 稔 外1名

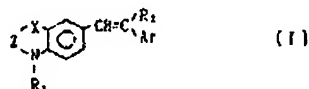
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光体

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に、下記一般式(I)で示されるステリル化合物を含有する感光層を有する感光体:



[式中、R<sub>1</sub>は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基; R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アラルキル基、または置換基を有してもよいアリール基; Arはそれぞれ置換基を有してもよいアリール基、または複素環式基; Xは酸素原子、イオウ原子、または置換基を有してもよい窒素原子; ZはXおよび置換原子と結合する残基で置換基を有してもよい; R<sub>2</sub>とArは一体となって環を形成してもよい]。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は新規なステリル化合物を含有する感光層を有する感光体に関する。

## 従来の技術および課題

一般に電子写真においては、感光体の感光層表面に帯電、露光を行なって静電潜像を形成し、これを現像剤で現像し、可視化させ、その可視像をそのまま直接感光体上に転写させて複写像を得る直接方式、また感光体上の可視像を紙などの転写材上に転写し、その転写像を定着させて複写像を得る間接転写方式あるいは感光体上の静電潜像を転写紙上に転写し、転写紙上の静電潜像を現像、定着する静電転写方式等が知られている。

この種の電子写真法に使用される感光体の感光層を構成する材料として、従来よりセレン、硫化カドミウム、硫化亜鉛等の無機光導電性材料が知られている。

これらの光導電性材料は数多くの利点、例えば暗所で電荷の散逸が少ないこと、あるいは光照射

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

## 特開平4-46352(2)

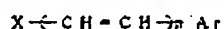
によって速やかに電荷を放逐できることなどの利点を持っている反面、各種の欠点を持っている。例えば、セレン系感光体では、製造する条件が厳しく、製造コストが高く、また熱や機械的な衝撃に弱いので取り扱いに注意を要する。酸化カドミウム系感光体や酸化亜鉛感光体では、多量の環境下で安定した感度が得られない点や、増感剤として添加した色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光による光退色を生じるため、長期間に渡って安定した特性を与えることができないという欠点を有している。

一方、ポリビニルカルbazolをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されてきたが、これらのポリマーは、前述の無機系光導電材料に比べ、感度性、感度性などの点で優れているが、まだ充分な感度、耐久性及び環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に劣っている。

また低分子量の有機光導電性化合物は、併用する結着材の種類、濃度比率を選択することにより該膜の物性あるいは電子写真特性を制御すること

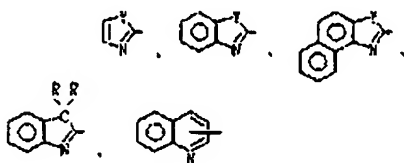
が可能であるが、結着材に対する相溶性は良好であるが、繰り返し使用した場合に感度劣化が生じる。また特開昭54-59143号公報に記載されているヒソラゾン化合物は、残留電位特性は比較的良であるが、帯電能、繰り返し特性が劣るという欠点を有する。このように感光体を作製する上で実用的に好ましい特性を有する低分子量の有機化合物はほとんど無いのが現状である。

特開昭55-6424号公報には、下記一般式



(式中、X、n、Arは上記公報中に記載のもの)

で表わされるステリル化合物が開示され、Xとして



(式中、Y、Rは上記公報中に記載のもの)が示さ

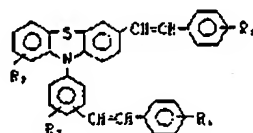
ができる点では好ましいものであるが、結着材と併用されるため、結着材に対する高い相溶性が要求される。

これらの高分子量および低分子量の有機光導電性化合物を結着材溶液中に分散させた感光体は、キャリアのトラップが多いため残留電位が大きく、感度が低い等の欠点を有する。そのため光導電性化合物に電荷輸送材料を配合して前記欠点を解決することが提案されている。

また、光導電性機能の電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別個の物質に分担させるようにした機能分離型感光体が提案されている。このような機能分離型感光体において、電荷輸送層に使用される電荷輸送材料としては多くの有機化合物が挙げられているが実際には種々の問題点がある。例えば、米国特許3,189,447号公報に記載されている2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールは、結着材に対する相溶性が低く、結晶が析出しやすい。米国特許第3,820,989号公報に記載されている

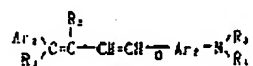
れている。

特開昭60-164752号公報には、下記一般式:



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は上記公報中に記載のもの)で表わされるステリル化合物が開示されている。

特開昭60-98437号公報には、下記一般式:



(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、nは上記公報中に記載のもの)で表わされるステリル化合物が開示されている。

しかし、いずれの化合物も本発明の化合物と、その構造が異なる。

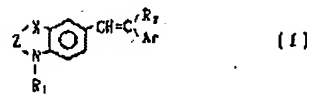
## 特開平 4-46352 (9)

発明が解決しようとする課題

本発明は以上の事実に基づいて成されたもので、発光材料に対する相溶性及び電荷輸送能に優れたスチリル化合物を光導電性物質として含有し、基板および電極に覆れ、繰り返し使用した場合の劣化が少なく、電子写真特性が安定している感光体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は導電性支持体上に、下記一般式〔1〕で示されるスチリル化合物を含有する感光層を有する感光体：



〔式中、 $\text{R}_1$ は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基； $\text{R}_2$ は水素原子、アルキル基、アラルキル基、または置換基を有してもよいアリール基； $\text{Ar}$ はそれぞれ置換基を有してもよいアリール基、または炭素環式基

炭素環式基を表わす。 $\text{Ar}$ は、置換基、例えばアルキル基（メチル基あるいはエチル基等）、アルコキシ基（メトキシ基あるいはエトキシ基等）、アリール基（フェニル基等）、ヒドロキシ基、または置換アミノ基（ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等）等を有していてもよい。

$\text{Ar}$ は、 $\text{R}_2$ と重複に、または炭素原子あるいは酸素原子等を介して結合し、 $\text{Ar}$ および $\text{R}_2$ が結合している炭素原子とともに環を形成してもよい。

$\text{X}$ は酸素原子、イオウ原子または窒素原子を表わす。 $\text{X}$ が窒素原子であるとき、置換基、例えば $\text{R}_1$ と同様のものを有していてもよい。

$\text{Z}$ は、 $\text{X}$ および $\text{R}_1$ が結合している窒素と結合する基、例えば $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ あるいは $-\text{C}(\text{H})_3$ 等を表わす。 $\text{Z}$ は置換基、例えば、アルキル基（メチル基あるいはエチル基等）、アリール基（例えばフェニル基等）を有していてもよい。

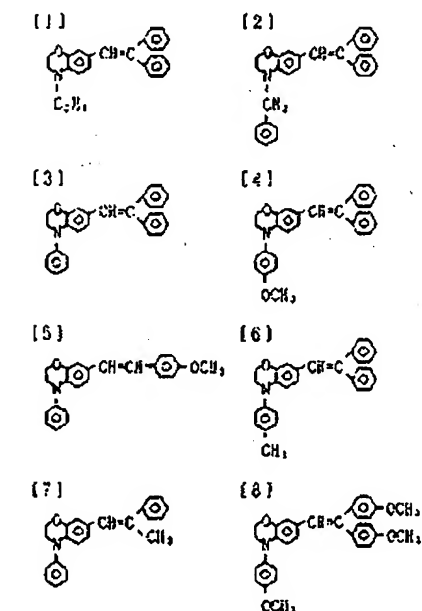
本発明の一般式〔1〕で表されるスチリル化合物の好ましい具体例としては例えば次の構造式を有

するものがあるが、これらに限定されるものではない。

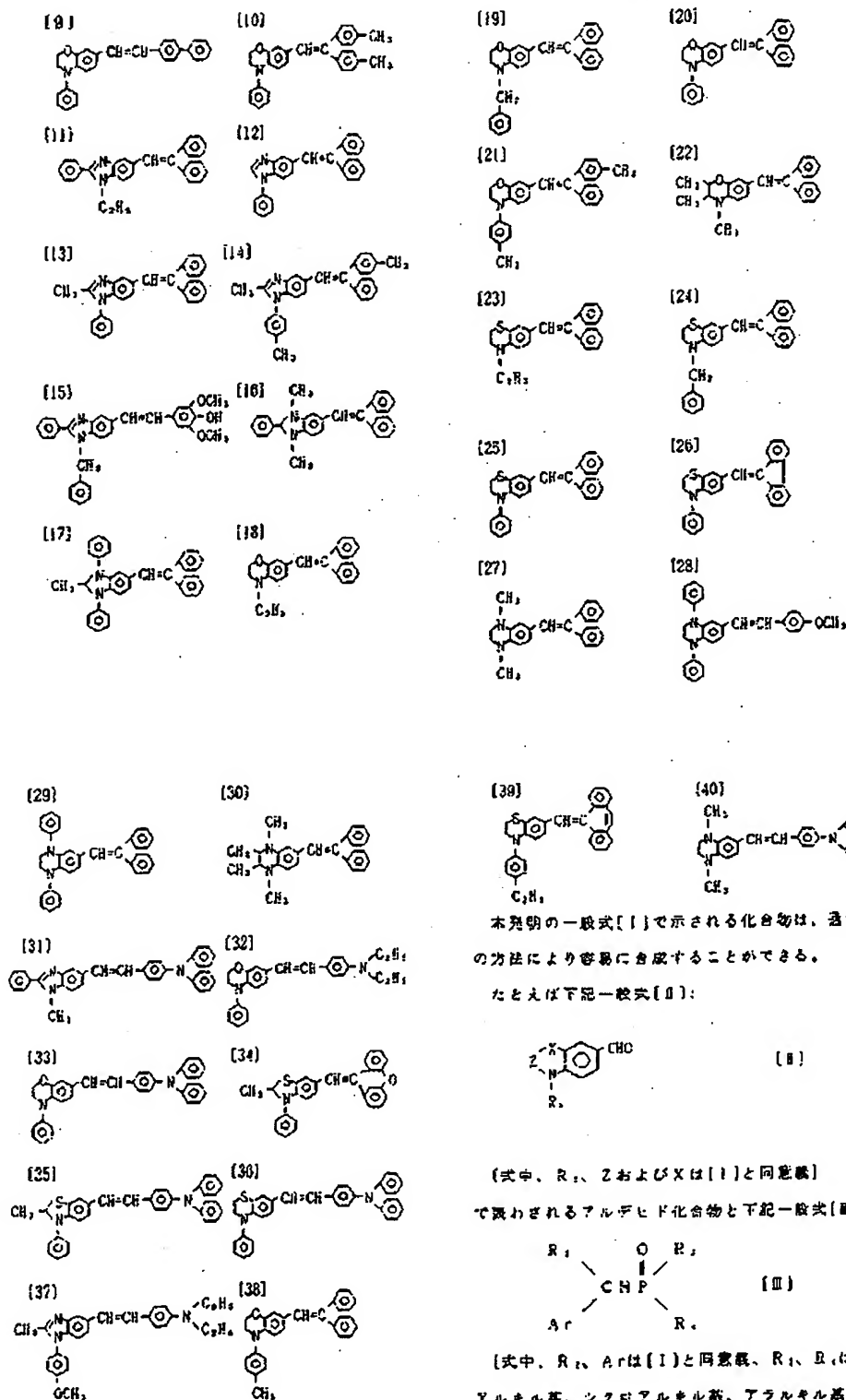
一般式〔1〕中、 $\text{R}_1$ はアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基等、アラルキル基、例えばベンジル基あるいはフェニル基等、またはアリール基、例えばフェニル基等を表わす。それらの基は、置換基、例えばメチル基あるいはエチル基等のアルキル基またはメトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基を有していてもよい。

$\text{R}_2$ は水素原子、アルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基等、アラルキル基、例えばベンジル基あるいはフェニル基等、アリール基、例えばフェニル基等を表わす。 $\text{R}_2$ がアリール基であるとき、置換基、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基あるいはメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等を有していてもよい。

$\text{Ar}$ は、アリール基、例えばフェニル基等、複



## 特開平 4-46352 (4)



## 特開平 4-46352 (5)

により合成することができる。

一般式[II]で表わされるリン化合物のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、特にシクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、アルキル基が好ましい。

上記方法における反応剤としては、例えば炭化水素、アルコール類、エーテル類が良好で、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジニチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。中でも極性溶媒、例えばN,N-ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが好適である。

縮合剤としては苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド、水素ナトリウム及びナトリウムメタラート、ナトリウムエテラート、カリウムメタラート、カリウムエテラート、カリウム-*tre*-ブ

たとえば、支持体上に電荷発生材料と、ステリル化合物を樹脂バインダーに分散させて成る感光層を設けた単層感光体や、支持体上に電荷発生材料を主成分とする電荷発生層を設け、その上に電荷輸送層を設けた所謂積層感光体等がある。本発明のステリル化合物は光導電性物質であるが、電荷輸送材料として作用し、光を吸収することにより発生した電荷伝導を、極めて効率よく輸送することができる。

単層型感光体を作製するためには、電荷発生材料の微粒子を樹脂溶液もしくは、電荷輸送材料と樹脂を溶解した溶液中に分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布乾燥すればよい。この時の感光層の厚さは3~30μm、好ましくは5~20μmがよい。使用する電荷発生材料の量が少な過ぎると感度が悪く、多過ぎると帯電性が悪くなったり、感光層の機械的強度が弱くなったりし、感光層中に占める割合は樹脂1重量部に対して0.01~3重量部、好ましくは0.2~2重量部の範囲がよい。

トキシド、*α*-ブチルリチウムなどのアルコラートが用いられる。

反応温度は約0℃~約100℃まで広範囲に選択することが出来る。好ましくは10℃~約80℃である。

また、本発明によって使用する化合物[II]はリン化合物のかわりに対応する第4級ホスホニウム塩、例えばトリフェニルホスホニウム塩を使用し、ウィッティヒ(Wittig)の方法によりホスホリレンの段階を経て、アルデヒド化合物[III]と縮合することによりステリル化合物[1]を合成してもよい。

本発明の感光体は前記一般式[1]で示されるステリル化合物を1種または2種以上含有する感光層を有する。また、他の電荷輸送材料、例えばピドラゾン化合物や他のステリル化合物と組み合わせることによっても良好な電子写真特性を得ることができる。

各種の形態の感光体は知られているが、本発明の感光体はそのいずれの感光体であってもよい。

積層型感光体を作製するには、導電性支持体上に電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいは、アミン等の溶媒に溶解せしめて塗布するか、顔料を適当な溶剤もしくは必要があればバインダー樹脂中を溶解させた溶液中に分散させて塗布した塗布液を塗布乾燥した後、その上に電荷輸送材料およびバインダーを含む溶液を塗布乾燥して得られる。

真空蒸着する場合は、たとえば無金属フクロシアニン、チタニルフクロシアニン、アルミクロロフクロシアニンなどのフクロシアニン類が用いられる。また、分散させる場合は、たとえばビスアゾ顔料などが用いられる。

このときの電荷発生層の厚みは4μm以下、好ましくは2μm以下がよく、電荷輸送層の厚みは3~30μm、好ましくは5~20μmがよい。

電荷輸送層中の電荷輸送材料の割合はバインダー樹脂1重量部に対して0.2~2重量部、好ましくは、0.3~1.3重量部である。

本発明の感光体はバインダー樹脂とともに、ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメ

## 特開平4-46352(6)

ナルナフタレン、ジブチルフラレート、 $\alpha$ -ターフェニルなどの可塑剤やクロラニル、テトラシアノエチレン、2,4,7-トリニトロフルオレン、3,6-ジシアノベンズキノン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルフル酸、3,5-ジニトロ安息香酸等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ビリリウム塩、チアビリリウム塩等の増感剤を使用してもよい。

また、酸化防止剤や紫外線吸収剤、分散剤、沈降防止剤等も適宜使用してもよい。

本発明において使用される電気絶縁性のバインダー樹脂としては、電気絶縁性であるそれ自体公知の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂や光導電性樹脂等の接着剤を使用できる。

適当な導電性樹脂の例は、これに限定されるものではないが、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ニチレン-酢酸ビニル樹脂、イオン交換樹脂、オレフィン共重合体(アイオノマー)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、

ール系樹脂、インダスロン系樹脂、スクアリウム系樹脂、アズレン系色素、フタロシアニン系染料等の有機物質や、セレン、セレン-テルル、セレン-碲素などのセレン合金、碲化カドミウム、セレン化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機物質が挙げられる。これ以外でも、光を吸収し極めて高い確率で電荷担体を生ずる材料であれば、いずれの材料であっても使用することができる。

本発明の感光体に用いられる導電性支持体としては、銅、アルミニウム、銀、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属や合金の箔ないしは板をシート状又はドラム状にしたものが使用され、あるいはこれらの金属を、プラスチックフィルム等に真空蒸着、無電解メッキしたもの、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を同じく紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に塗布もしくは蒸着によって設けられたものが用いられる。

本発明のメタリル化合物を用いた感光体の構成

ポリカーボネート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キレレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂；光硬化性樹脂；ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピロール等の光導電性樹脂である。

これらは単独で、または組合せて使用することができる。

これらの電気絶縁性樹脂は単独で測定して $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗を有することが望ましい。

電荷発生材料としては、ビスアゾ系染料、トリアールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ビリリウム系染料、アゾ系染料、キナクリドン系染料、インジゴ系染料、ペリレン系染料、多環キノン系染料、ビスベンズイミダゾ

例を第1図から第5図に模式的に示す。

第1図は、基板(1)上に光導電材料(3)と電荷輸送材料(2)を接着剤に配合した感光層(4)が形成された感光体であり、電荷輸送材料として本発明のメタリル化合物が用いられている。

第2図は、感光層として電荷発生層(6)と、電荷輸送層(5)を有する機能分離型感光体であり、電荷発生層(6)の表面に電荷輸送層(5)が形成されている。

電荷輸送層(5)中に本発明のメタリル化合物が配合されている。

第3図は、第2図と同様に電荷発生層(6)と、電荷輸送層(5)を有する機能分離型感光体であるが、第2図とは逆に電荷輸送層(5)の表面に電荷発生層(6)が形成されている。

第4図は、第1図の感光体の表面にさらに表面保護層(7)を設けたものであり、感光層(4)は電荷発生層(6)と、電荷輸送層(5)を有する機能分離型感光体であってもよい。

第5図は、基板(1)と感光層(4)の間に中間層

## 特開平 4-46352 (7)

(8)を設けたものであり、中間層(8)は接着性の改良、密工性の向上、基体の保護、基体からの感光層への電荷注入経路改善のために設けることができる。

中間層に用いられる材料としては、ポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルエーテル、ポリビニルアルコールなどのポリマーをそのまま、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗化合物を分散させたもの、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素などの蒸着膜等が適当である。

また中間層の膜厚は、 $1\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

表面保護層に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリアル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂などのポリマーをそのまま、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗化合物を分散させたものなどが適当である。

また、有機プラズマ重合膜も使用できる。数有機プラズマ重合膜は、必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第3族、第5族原子を

を高下した。その後、密圧で8時間攪拌した後、一晚放置した。得られた混合物を水水900ml中に加え、希硫酸で中和し、約30分後析出した結晶を濾過した。濾過生成物を水で洗浄し、さらにアセトニトリルによる再結晶精製を行ない、黄色針状結晶2.8gを得た。

(収率72%)

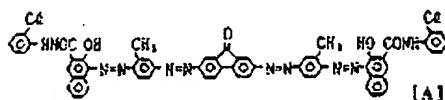
元素分析は以下の通りである。

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値 *	86.38	5.91	3.60
実験値	86.30	5.87	3.51

\*  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$

## 実施例1

下記一般式[A]で表されるビスアゾ化合物



0.45部、ポリエステル樹脂(バイロン200:

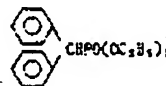
合んでいてもよい。

また表面保護層の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

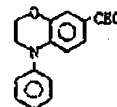
以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例中、「部」とあるのは、特に断らない限り、「重量部」をあらわすものとする。

合成例 (化合物例[3]の合成)

下記式で表されるホスホネート3.04gと、



下記式で表されるアルデヒド化合物2.39gを



ジメチルホルムアミド30mlに溶解し、5℃以下に冷却しながら、ジメチルホルムアミド500ml中に、カリウム-ter-ブトキシド2gを含む懸濁液

異仲炭酸塩)0.45部をシクロヘキサノン50部とともにサンドグライダーにより分散させた。得られたビスアゾ化合物の分散物を厚さ100μmのアルミ化マイラー上にフィルムアプリアーgerを用いて、乾燥膜厚が0.3g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した後乾燥させた。このようにして得られた電荷発生層の上にステリル化合物[3]70部およびポリカーボネイト樹脂(K-1300; 東人化成社製)70部を1,4-ジオキサン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が16μmになるように塗布し、電荷輸送層を形成した。この様にして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を得た。

こうして得られた感光体を閉鎖の電子写真複写機(E P-470Z; ミノルタカメラ社製)を用い、-6KVでコロナ帯電させ、初期表面電位V<sub>0</sub>(V)、初期電位を1/2にするために要した露光量E<sub>1/2</sub>(lux·sec)、1秒間隔中に設置したときの初期電位の減衰率DDR<sub>1</sub>(%)を測定した。

## 実施例2-4

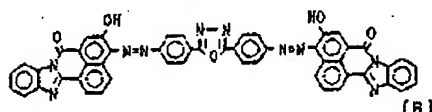
実施例1と同様の方法で同一の組成のもの、但

し実施例1で用いたスチリル化合物(3)の代りにスチリル化合物(4)、(5)、(7)の各々用いる感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDRを測定した。

#### 実施例5

下記一般式[B]で表されるビスアゾ化合物



0.45部、ポリスチレン樹脂(分子量40000)

0.45部をシクロヘキサノン50部とともにサンドグライNDERにより分散させた。得られたビスアゾ化合物の分散液を厚さ100 $\mu$ mのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.3 $\mu$ mとなる様に塗布した後乾燥させた。このようにして得られた電荷発生層の上にスチリル化合物(10)70部およびポリアリレート樹脂(U-100;ユニチカ社製)70部を1、

せた。

得られた多環キノ系原料の分散物を厚さ100 $\mu$ mのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.4 $\mu$ mとなる様に塗布した後乾燥させた。このようにして得られた電荷発生層の上にスチリル化合物(20)60部およびポリアリレート樹脂(U-100;ユニチカ社製)50部を1,4-ジオキササン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成した。

このようにして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。こうして得られた感光体について実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDRを測定した。

#### 実施例10~11

実施例9と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例9で用いたスチリル化合物(20)の代りにスチリル化合物(21)、(25)を各々用いる感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例1と

#### 特開平4-46352(B)

1,4-ジオキササン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が16 $\mu$ mになるように塗布し、電荷輸送層を形成した。この様にして、2層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製した。

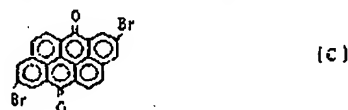
#### 実施例6~8

実施例5と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例5で用いたスチリル化合物(10)の代りにスチリル化合物(11)、(12)、(13)を各々用いる感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例1と同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDRを測定した。

#### 実施例9

下記一般式[C]で表される多環キノ系原料

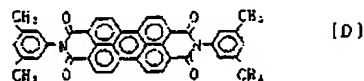


0.45部、ポリカーボネート樹脂(バンライトK-13000;帝人化成社製)0.45部をジクロルエタン50部とともにサンドミルにより分散さ

同様の方法で $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDRを測定した。

#### 実施例12

下記一般式[D]で表されるペリレン系原料



0.45部、フチラル樹脂(BX-1;清水化学工業社製)0.45部をジクロルエタン50部とともにサンドミルにより分散させた。

得られたペリレン系原料の分散物を厚さ100 $\mu$ mのアルミ化マイラー上にフィルムアプリーケーターを用いて、乾燥膜厚が0.4 $\mu$ mとなる様に塗布した後乾燥させた。このようにして得られた電荷発生層の上にスチリル化合物(26)50部およびポリカーボネート樹脂(PC-2;三菱化学社製)50部を1,4-ジオキササン400部に溶解した溶液を乾燥膜厚が18 $\mu$ mになるように塗布し、電荷輸送層を形成した。

このようにして、2層からなる感光層を有する



## 特開平 4-46352 (9)

電子写真感光体を作製した。こうして得られた感光体について実施例 1 と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

## 実施例 13~14

実施例 12 と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例 12 で用いたスチリル化合物 [26] の代わりにスチリル化合物 [24]、[28] を各々用いる感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例 1 と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

## 実施例 15

チタニウムフクロシアニン 0.45 部、ブチラール樹脂 (BX-1: 横水化学工業社製) 0.45 部をジクロロエタン 50 部とともにランドミルにより分散させた。

得られたフクロシアニン顔料の分散物を厚さ 100  $\mu\text{m}$  のアルミ化ワイヤー上にフィルムアプリーターを用いて、乾燥膜厚が 0.3  $\mu\text{m}$  となる様に塗布した後乾燥させた。このようにして得られた電荷発生層の上にスチリル化合物 [7] 50 部

を塗布し、減圧下 120℃ で乾燥した。

こうして得られた光導電性組成物 10 部を熱硬化性アクリル樹脂 (アクリディック A 405: 大日本インキ社製) 22.5 部、メラミン樹脂 (スーパーベッカミン J 820: 大日本インキ社製) 7.5 部、前述したスチリル化合物 [3] 15 部を、メチルエチルケトンとキシレンを同量に混合した混合溶剤 100 部とともにボールミルボットに入れて 48 時間分散して感光性塗液を調製し、この塗液をアルミニウム基体上に塗布、乾燥して厚さ約 5  $\mu\text{m}$  の感光層を形成させ感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例 1 と同様の方法、但しコロナ帯電を +6 kV で行なって  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

## 実施例 19~21

実施例 18 と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例 18 で用いたスチリル化合物 [3] の代わりにスチリル化合物 [20]、[33]、[38] を各々用いる感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例 18

およびポリカーボネート樹脂 (PC-Z: 三菱ガス化学社製) 50 部を 1,4-ジオキサン 400 部に溶解した溶液を乾燥膜厚が 18  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、電荷移送層を形成した。

このようにして、2 層からなる感光層を有する電子写真感光体を作製し、実施例 1 と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

## 実施例 16~17

実施例 15 と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例 15 で用いたスチリル化合物 [7] の代わりにスチリル化合物 [13]、[18] を各々用いる感光体を作製した。

こうして得られた感光体について、実施例 1 と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

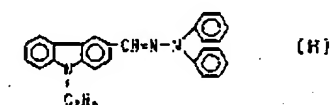
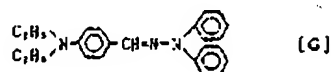
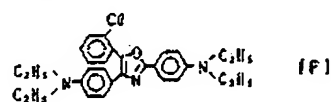
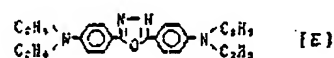
## 実施例 18

銅フクロシアニン 50 部とテトラニトロ銅フクロシアニン 0.2 部を 98% 濃硫酸 500 部に充分攪拌しながら溶解させ、これを水 5000 部にあげ、銅フクロシアニンとテトラニトロ銅フクロシアニンの光導電性材料組成物を析出させた後、

と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

## 比較例 1~4

実施例 18 と同様の方法で同一の構成のもの、但し実施例 18 で用いたスチリル化合物の代わりに下記化合物 [E]、[F]、[G]、[H] を各々用いる以外は実施例 18 と全く同様にして感光体を作製した。

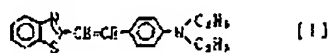


こうして得られた感光体について、実施例 18 と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、DDR を測定した。

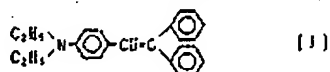
## 特開平 4-46352 (10)

## 比較例 5～8

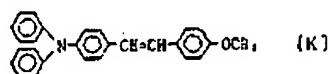
実施例 8 と同様の方法で同一の構造のもの、但し実施例 8 で用いたステリル化合物 [6] の代わりに下記ステリル化合物 [I]、[J]、[K]、[L] を各々用いる以外は実施例 8 と全く同様にして感光体を作製した。



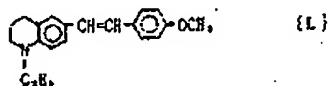
[I]



[J]



[K]



[L]

こうして得られた感光体について、実施例 8 と同様の方法で  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$  を測定した。

実施例 1～21、比較例 1～8 で得られた感光体の  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $DDR_1$  の測定結果を表 1 に示す。

表 1

	$V_0$ (V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)	$DDR_1$ (%)
実施例 1	-660	1.2	2.7
実施例 2	-650	0.5	3.1
実施例 3	-660	0.7	2.8
実施例 4	-660	0.7	2.6
実施例 5	-650	1.0	3.5
実施例 6	-660	0.9	2.8
実施例 7	-650	0.8	3.2
実施例 8	-660	1.0	2.7
実施例 9	-670	1.2	2.3
実施例 10	-660	1.3	2.6
実施例 11	-670	1.0	2.4
実施例 12	-660	1.3	2.8
実施例 13	-670	1.8	2.3
実施例 14	-670	1.5	2.4
実施例 15	-660	0.7	2.7
実施例 16	-650	0.6	3.1

とめて示す。

表 1 からわかるように、本発明の感光体は積層型でも単層型でも電荷保持能が充分あり、暗減衰率も感光体としては充分使用可能な程度に小さく、また、感度においても優れていることがデータより明らかである。

更に、市販の電子写真複写機（ミノルタカメラ社製：EP-350Z）による正格電時の繰り返し実写テストを実施例 18 の感光体において行なったが、1000 枚のコピーを行なっても、初期、最終画像において解像性が優れ、感度変化が無く、鮮明な画像が得られ、本発明の感光体は繰り返し特性も安定していることがわかる。

（以下、余白）

表 1 (続き)

	$V_0$ (V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)	$DDR_1$ (%)
実施例 17	-660	0.8	2.8
実施例 18	+620	0.9	13.0
実施例 19	+610	0.8	13.7
実施例 20	+610	1.0	14.1
実施例 21	+620	0.7	13.1
比較例 1	+620	36.0	6.5
比較例 2	+600	5.7	14.0
比較例 3	+600	3.2	14.3
比較例 4	+610	4.7	13.2
比較例 5	+620	15.0	12.0
比較例 6	+610	5.8	11.6
比較例 7	+600	6.5	13.7
比較例 8	+620	8.3	12.2

## 発明の効果

本発明は感光体に有用な光導電性化合物を提供した。

特開平 4-46352 (11)

本発明の光導電性化合物はスチリル化合物であり、特に電荷輸送材料として有用である。

本発明のスチリル化合物を有する感光体は、感度、電荷輸送性、初期表面電位、暗減衰率等の感光体特性に優れ、繰り返し使用に対する光疲労も少ない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第5図は本発明に係わる感光体の模式図であって、第1図、第4図、第5図は導電性支持体上に感光層を積層してなる分散型感光体の構造を示し、第2図、第3図は導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる機能分離型感光体の構造を示す。

- |          |          |
|----------|----------|
| 1…導電性支持体 | 2…電荷輸送材料 |
| 3…光導電性材料 | 4…感光層    |
| 5…電荷輸送層  | 6…電荷発生層  |
| 7…表面保護層  | 8…中間層    |

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青 山 誠 任 名

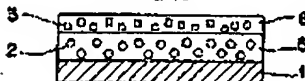
第 1 図



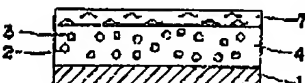
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図



Japanese Kokai Patent Application No. Hei 4[1992]-46352 A

---

Job No.: 166-101327

Ref.: JP04046352A

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4[1992]-46352

Int. Cl. <sup>5</sup> :	G 03 G .5/06 //C 07 D 235/08 241/42 265/36 279/16 417/06
Sequence Nos. for Office Use:	6906-2H 7180-4C 6529-4C 7624-4C 8317-4C 9051-4C
Filing No.:	Hei 2[1990]-155856
Filing Date:	June 14, 1990
Publication Date:	February 17, 1992
No. of Claims:	1 (Total of 11 pages)
Examination Request:	Not filed

PHOTOSENSITIVE MATERIAL

Inventor:	Hideaki Ueda Minolta Camera Co., Ltd. Osaka Kokusai Bldg., 2-30-13 Azuchi-machi, Higashi-ku, Osaka-shi
Applicant:	Minolta Camera Co., Ltd. Osaka Kokusai Bldg., 2-30-13 Azuchi-machi, Higashi-ku, Osaka-shi

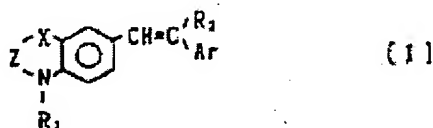
Agents:

Tamotsu Aoyama, patent attorney,  
and 1 other

[There are no amendments to this patent.]

### Claim

A type of photosensitive material characterized by the fact that it has a photosensitive layer containing a styryl compound represented by following formula (I) formed on an electroconductive substrate:



(where,  $R_1$  represents an optionally substituted alkyl group, aralkyl group, or aryl group;  $R_2$  represents a hydrogen atom, alkyl group, aralkyl group, or optionally substituted aryl group; Ar represents an optionally substituted aryl group or heterocyclic group; X represents an oxygen atom, sulfur atom, or optionally substituted nitrogen atom; Z and X represent optionally substituted residual groups bonded with the nitrogen atom;  $R_2$  and Ar may be bonded to each other to form a ring.)

### Detailed explanation of the invention

#### Industrial application field

The present invention pertains to a novel type of photosensitive material containing a styryl compound.

#### Prior art and problems to be solved

Conventional electrophotography is made up of the following formats: in one format known as the direct system, the photosensitive layer of a photosensitive material is charged and exposed to form an electrostatic latent image, and the latent image is developed with a developing agent to form a visible image, which is directly fixed on the photosensitive material to obtain a visible picture. In another format known as the powder image transfer system, the visible image on the photosensitive material is transferred to a paper sheet or other transfer material, and the transferred image is then fixed to form a transferred picture. In yet another format known as the electrostatic transfer system, the electrostatic latent image on the photosensitive material is transferred to a transfer paper, and the electrostatic latent image on the transfer paper is developed and fixed.

Examples of materials for forming the photosensitive layer of the photosensitive material used in said electrophotographic method include selenium, cadmium sulfide, zinc oxide, and other inorganic photoconductive materials.

These photoconductive materials have many advantages, such as little dissipation of charge in the dark, and the ability of quickly dissipating the charge under light irradiation. On the other hand, it has various disadvantages. For example, for selenium based photosensitive materials, their manufacturing conditions are difficult to meet, their manufacturing costs are high, and, because they are weak under heat or mechanical impact, caution must be taken in their handling. On the other hand, for cadmium sulfide-based photosensitive material and the zinc oxide-based photosensitive materials, a stable sensitivity cannot be obtained in a humid environment, and the dye added as a sensitizing agent leads to corona discharge so that the charging property degrades and the light fading phenomenon is exhibited due to exposure. Consequently, it is impossible to have stable characteristics over a long time, which is undesired.

On the other hand, various organic photoconductive polymers, such as polyvinylcarbazole, etc., have been proposed. However, although these polymers are better than the above inorganic photoconductive materials with respect to film forming property and light weight, they are poorer than the inorganic photoconductive materials with respect to sensitivity, durability and stability against environmental variation.

Also, although low molecular weight organic photoconductive compounds have the advantage that the properties of the coating film or the electrophotographic characteristics can be controlled by selecting the type and proportion of binder, they must have good miscibility with the binder.

For the photosensitive material prepared by dispersing a high-molecular weight or low-molecular weight organic photoconductive compound in the binder resin, because there are a large number of carrier traps, the residual potential is high, and the sensitivity decreases. These are disadvantages. Consequently, the addition of a charge-transporting substance to the photoconductive compound has been proposed to solve the aforementioned problem.

Also, a function-separation type photosensitive material in which the charge-generation function and charge-transport function are performed by different substances has been proposed. For the function-separation type photosensitive material, many types of organic compounds have been proposed as the charge-transporting substance for use in the charge transport layer. However, they have various problems. For example, 2,5-bis(p-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxathiazole described in US Patent No. 3,189,447 has a poor miscibility with the binder, and the crystals tend to become exhausted. On the other hand, for the diarylalkane derivative described in US Patent No. 3,820,989, although the miscibility with the binder is good, when it is used repeatedly, the sensitivity varies. Also, for the melamine

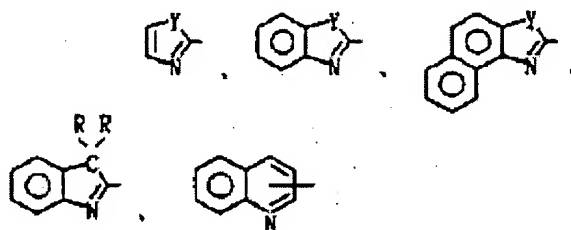
compound described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 54[1979]-59143, although it has a relatively good residual charge property, it nevertheless has a poor charging property and poor repeated operation characteristics. At present, there are few organic compounds having low molecular weight and excellent characteristics preferred for practical application in preparing photosensitive materials.

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 55[1980]-6424 described a type of styryl compound represented by the following formula



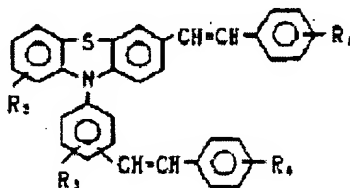
(where, X, n, Ar are defined in said patent application).

X represents



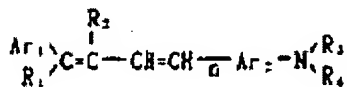
(where, Y and R are defined in said patent application).

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-164752 described a type of styryl compound represented by the following formula:



(where, R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> is defined in said patent application).

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-98437 described a type of styryl compound represented by the following formula:



(where, Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> are defined in said patent application).

However, all of these compounds are different in structure from the compounds of the present invention.

Problems to be solved by the present invention

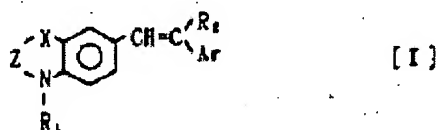
The purpose of the present invention is to solve the problems of the prior art by providing a type of photosensitive material characterized by the fact that it is contained as a



photoconductive substance having excellent miscibility with the binder and an excellent charge-transport property, and it has excellent sensitivity and chargeability, little fatigue degradation in repeated use and a high stability of the electrophotographic characteristics.

#### Means to solve the problems

This invention provides a type of photosensitive material characterized by the fact that it has a photosensitive layer containing a styryl compound represented by following formula (I) formed on an electroconductive substrate:



(where,  $R_1$  represents an optionally substituted alkyl group, aralkyl group, or aryl group;  $R_2$  represents a hydrogen atom, alkyl group, aralkyl group, or optionally substituted aryl group; Ar represents an optionally substituted aryl group or heterocyclic group; X represents an oxygen atom, sulfur atom, or optionally substituted nitrogen atom; Z and X represent optionally substituted residual group bonded with the nitrogen atom;  $R_2$  and Ar may be bonded to each other to form a ring).

In formula (I),  $R_1$  represents an alkyl group such as methyl or ethyl, aralkyl groups such as benzyl or phenethyl, aryl group such as phenyl, etc. These groups may have substituents, such as a methyl group, ethyl group, or other alkyl group, or methoxy group, ethoxy group, or other alkoxy group.

$R_2$  represents a hydrogen atom, an alkyl group such as methyl or ethyl, aralkyl group such as benzyl or phenethyl, aryl group such as phenyl, etc. When  $R_2$  represents an aryl group, it may have substituents, such as a methyl group, ethyl group, or other alkyl group, methoxy group, ethoxy group, or other alkoxy group, etc.

Ar represents an aryl group, such as phenyl, or a heterocyclic group. Ar may have substituents, such as an alkyl group (methyl group, ethyl group, etc.), alkoxy group (methoxy group, ethoxy group, etc.), aryl group (phenyl group, etc.), hydroxyl group, or substituted amino group (diethylamino group, diphenylamino group, etc.), etc.

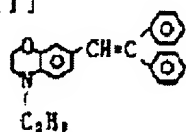
Ar may be bonded to  $R_2$  either directly or via a carbon atom or oxygen atom, and Ar and  $R_2$  can form a ring together with their carbon atoms.

X represents an oxygen atom, sulfur atom, or nitrogen atom. When X represents a nitrogen atom, it may have substituents, such as those listed for  $R_1$ .

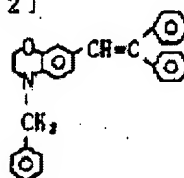
Z represents the residual group bonded to nitrogen that is bonded to X and R<sub>1</sub>, such as -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=, etc. Z may have substituents, such as an alkyl group (methyl group, ethyl group, etc.), aryl group (such as phenyl group, etc.).

The following are the structural formulas of the preferable examples of the styryl compounds represented by formula (I) in the present invention. However, they are not limited to what is listed here.

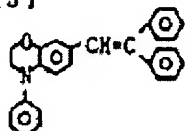
[ 1 ]



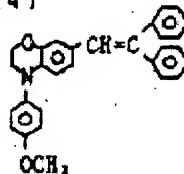
[ 2 ]



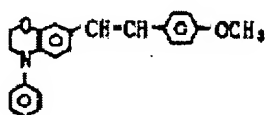
[ 3 ]



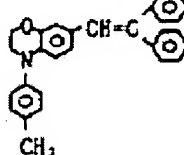
[ 4 ]



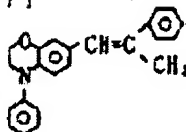
[ 5 ]



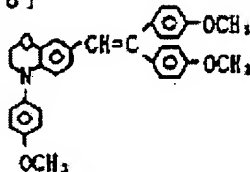
[ 6 ]

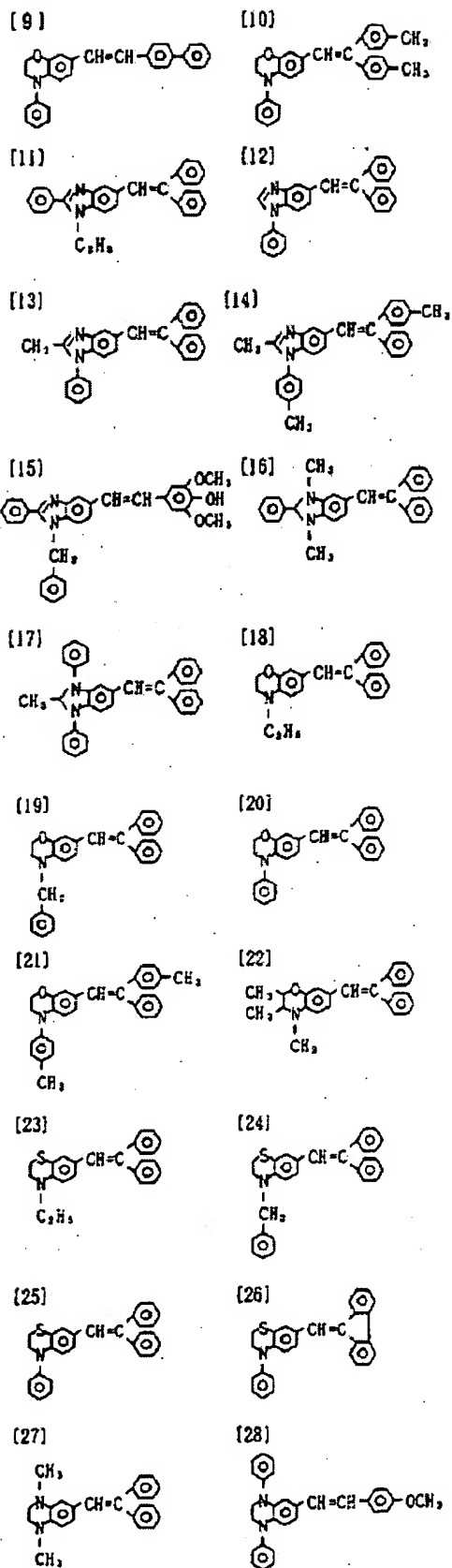


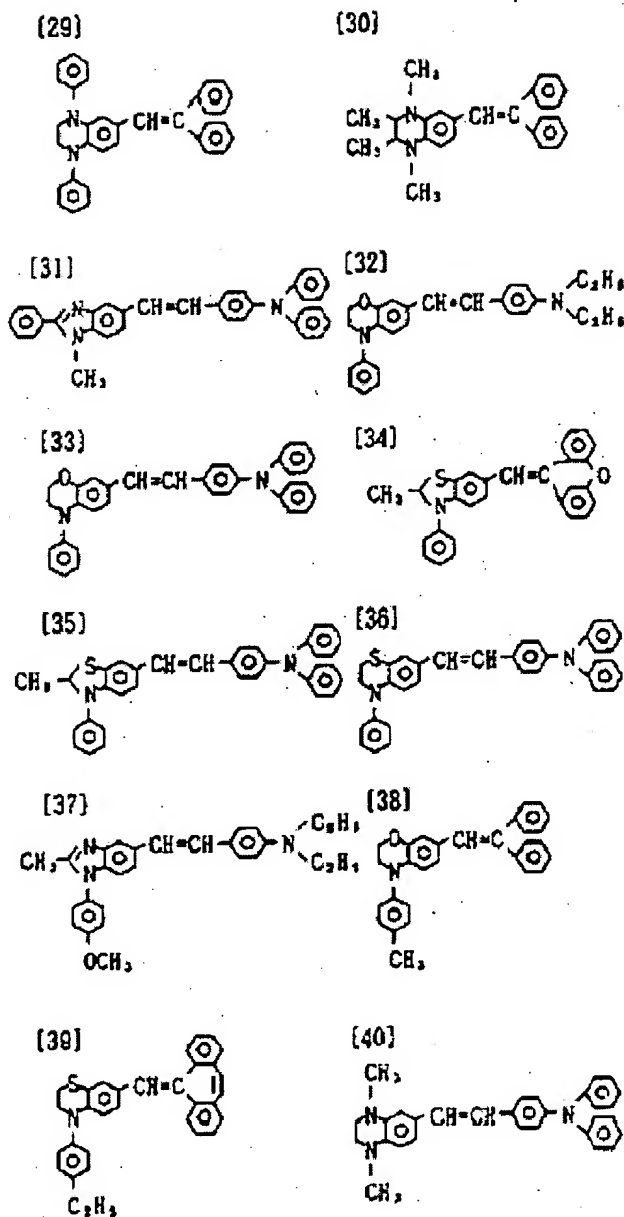
[ 7 ]



[ 8 ]

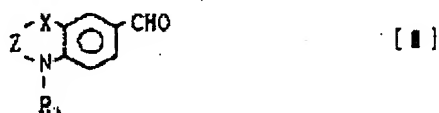




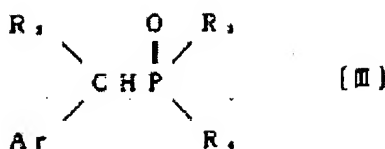


The compound represented by formula (I) of the present invention can be prepared easily using the conventional method.

For example, it may be prepared in a condensation reaction between an aldehyde compound represented by the following formula (II):



(where,  $R_1$ ,  $Z$  and  $X$  have the same meanings as those in formula (I))  
and a phosphorus compound represented by the following formula (III):



(where,  $R_2$  and Ar have the same meanings as those in (I);  $R_3$  and  $R_4$  represent alkyl groups, cycloalkyl groups, aralkyl groups, or aryl groups).

The preferable groups of  $R_3$  and  $R_4$  in the phosphorus compound represented by formula (III) include cyclohexyl groups, benzyl groups, phenyl groups, and alkyl groups.

Examples of good solvents for performing the reaction in said method include hydrocarbons, ethers, alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, 2-methoxy ethanol, 1,2-dimethoxyethane, bis(2-methoxyethyl) ether, dioxane, tetrahydrofuran, toluene, oxylene, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolinone, etc. Among them, polar solvents such as N,N-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide are preferred.

Examples of binders include caustic soda, caustic potassium, sodium amide, sodium hydride, sodium methylate, sodium ethylate, potassium methylate, potassium ethylate, potassium tert-butoxide, n-butyllithium, and other alcoholates.

The reaction temperature can be selected in a wide range of about 0°C to about 100°C, or preferably in the range of about 10°C to about 80°C.

Also, compound (III) used in the present invention may also be prepared by using a quaternary phosphonium salt instead of said phosphorus compound. For example, one may make use of a triphenyl phosphonium salt to condense with an aldehyde compound (II) through a phosphorylene step using the Wittig reaction to form styryl compound (I).

The photosensitive material of the present invention has a photosensitive layer containing one or several types of the styryl compound represented by formula (I). Also, by using it in combination with other charge-transporting substances, such as hydrazone compounds and other styryl compounds, it is possible to realize even better electrophotographic characteristics.

There are various forms of photosensitive materials. Any form may be adopted for the photosensitive material of the present invention. For example, it may be a single-layer photosensitive material prepared by forming a photosensitive layer having a charge-generating substance and said styryl compound dispersed in a resin binder on a substrate, and it may be a so-called laminated photosensitive material prepared by forming a charge generation layer mainly made of a charge-generating substance on a substrate and then forming a charge transport layer on said charge generation layer. The styryl compound of the present invention is a photoconductive substance. However, it functions as a charge-transporting substance. It transfers the charge carriers generated by absorbing light at very high efficiency.

When said single-layer photosensitive material is formed, the operation is as follows. Fine particles of the charge-generating substance are dispersed in a resin solution or a solution prepared by dissolving the charge-transporting substance and resin. It is then coated and dried on an electroconductive substrate. In this case, the photosensitive layer has a thickness of 3-30  $\mu\text{m}$ , or preferably in the range of 5-20  $\mu\text{m}$ . If the quantity of charge-generating substance is too small, the sensitivity is poor. On the other hand, if it is too large, the charging property degrades, the mechanical strength of the photosensitive layer decreases, and the mechanical strength of the photosensitive layer decreases. The proportion in the photosensitive layer with respect to 1 part by weight of the resin should be in the range of 0.01-3 parts by weight, or preferably in the range of 0.2-2 parts by weight.

When said laminated photosensitive material is prepared, the charge-generating substance is coated on the electroconductive substrate by means of vacuum vapor deposition or coating as an amine solution or the like. In another format, after coating and drying of a coating solution prepared by dissolving a pigment in an appropriate solvent and, as needed, a binder resin, a solution containing the charge-transporting substance and binder is coated and dried on it.

In the case of vacuum vapor deposition, for example, a nonmetallic phthalocyanine, titanyl phthalocyanine, aluminum chlorophthalocyanine, or other phthalocyanine compound is used. In the case of dispersion, for example, a bisazo pigment or the like may be used.

In this case, the thickness of the charge generation layer should be 4  $\mu\text{m}$  or less, or preferably 2  $\mu\text{m}$  or less, and the thickness of the charge transport layer should be in the range of 3-30  $\mu\text{m}$ , or preferably in the range of 5-20  $\mu\text{m}$ .

The proportion of charge-transporting substance in the charge transport layer with respect to 1 part by weight of the binder resin should be in the range of 0.2-2 parts by weight, or preferably in the range of 0.3-1.3 parts by weight.

Together with the binder resin, the photosensitive material of the present invention may also contain a halogenated paraffin, polybiphenyl chloride, dimethylnaphthalene, dibutyl phthalate, o-terphenyl, and other plasticizers, chloranil, tetracyanoethylene, 2,4,7-trinitrofluororenone, 5,6-dicyanobenzoquinone, tetraanthraquinomethane, tetrachlorophthalic anhydride, 3,5-dinitrobenzoic acid, and other electronegative sensitizers, methyl violet, Rhodamine B, cyanine dye, pyrylium salt, thiapyrylium salt, and other sensitizers.

Also, oxidation inhibitors, UV absorbents, dispersion aids, precipitation inhibitors, etc. may be selected appropriately for use.

Examples of the binder resins having electrically insulating property used in the present invention include well known thermoplastic resins and thermosetting resins photocuring resins, photoconductive resins, and other binder that are electrically insulating.

Examples of the appropriate binder resins include saturated polyester resins, polyamide resins, acrylic resins, ethylene-vinyl acetate resins, ion crosslinked olefin copolymers (ionomers), styrene-butadiene block copolymers, polycarbonates, vinyl chloride-vinyl acetate copolymers, cellulose esters, polyimides, styrol resins, and other thermoplastic resins; epoxy resins, urethane resins, silicone resins, phenolic resins, melamine resins, xylene resins, alkyd resins, thermosetting acrylic resins, and other thermosetting resins; photocuring resins; polyvinylcarbazole, polyvinylpyrene, polyvinylanthracene, polyvinylpyrrole, and other photoconductive resins. However, the present invention is not limited to them.

They may be used either alone or as a mixture of several types.

These electrically insulating resins preferably have a volumetric resistance of  $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  measured for each resin alone.

Examples of the charge-generating substances include bisazo-based pigments, triaryl methane-based dyes, thiazine-based pigments, oxazine-based dyes, xanthine-based dyes, cyanine-based pigments, styryl-based pigments, pyridium-based dyes, azo-based pigments, quinacridone-based pigments, indigo-based pigments, perylene-based pigments, phthalocyanine quinine-based pigments, bisbenzimidazole-based pigments, indazolone-based pigments, squaric salt-based pigments, azulene-based pigments, phthalocyanine-based pigments, and other organic substances, selenium, selenium/tellurium, selenium/arsenic, and other selenium alloys, cadmium sulfide, cadmium selenide, zinc oxide, amorphous silicon, and other inorganic substances. In addition, any material that can highly efficiently absorb light to generate charge carriers may be used.

Examples of the electroconductive substrates that can be used as the photosensitive material of the present invention include sheet and drums made of foils or sheets of copper, aluminum, silver, iron, zinc, nickel, and other metals and alloys; plastic films, etc. coated with said metals by means of vacuum vapor deposition or electroless plating; paper, plastic film, etc. coated or vapor deposited with a layer of electroconductive polymer, indium oxide, tin oxide, or other electroconductive compound.

Examples of the constitution of the photosensitive material using the styryl compound of the present invention are shown schematically in Figures 1-5.

As shown in Figure 1, the photosensitive material is prepared by forming photosensitive layer (4) composed of photoconductive material (3) and charge-transporting substance (2) together with a binder on substrate (1). The styryl compound of the present invention is used as the charge-transporting substance.

The photosensitive material shown in Figure 2 is a function-separation type photosensitive material having charge generation layer (6) and charge transport layer (5) as the

photosensitive layers. Charge transport layer (5) is formed on the surface of charge generation layer (6).

The styryl compound of the present invention is contained in said charge transport layer (5).

The photosensitive material shown in Figure 3 is a function-separation type photosensitive material having the same charge generation layer (6) and charge transport layer (5) as in Figure 2. However, the configuration is the reverse of that shown in Figure 2, with charge generation layer (6) formed on the surface of charge transport layer (5).

In the photosensitive material shown in Figure 4, surface protective layer (7) is formed on the surface of the photosensitive material shown in Figure 1. Photosensitive layer (4) may also be a function-separated type photosensitive material having charge generation layer (6) and charge transport layer (5).

As shown in Figure 5, intermediate layer (8) is set between substrate (1) and photosensitive layer (4). It is possible to form intermediate layer (8) to improve various properties, such as adhesion, coating property, protection of the substrate, and the property of charge injection from the substrate to the photosensitive layer.

The intermediate layer may be made of polyimide, polyamide, nitrocellulose, polyvinylbutyral, polyvinyl alcohol, or other polymer as is. It may also be made of a dispersion of tin oxide, indium oxide, or other low-resistance compound, or a vapor deposited film of aluminum oxide, zinc oxide, silicon oxide, etc.

The thickness of the intermediate layer is preferably 1  $\mu\text{m}$  or less.

The surface protective layer may be made of acrylic resin, polyaryl resin, polycarbonate resin, polyurethane resin, or other polymer as is. It may also be made of a dispersion of tin oxide, indium oxide, or other low-resistance compound.

Also, it is possible to make use of an organic plasma film. As needed, the organic plasma polymer may contain oxygen, nitrogen, halogen, and atoms in Groups III and V of the Periodical Table appropriately.

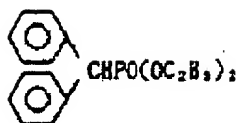
The thickness of the surface protective layer is preferably 5  $\mu\text{m}$  or less.

In the following, the present invention will be explained in more detail with reference to application examples. In the application examples, if not specified otherwise, "parts" refers to "parts by weight."

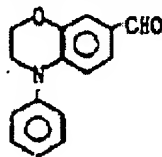
#### Synthesis example (Preparation of compound example (3))

3.04 g of the phosphate represented by the following formula





and 2.39 g of the aldehyde compound represented by the following formula



were dissolved in 30 mL of dimethylformamide. While it was cooled to 5°C or lower, a suspension prepared from 2 g of potassium tert-butoxide in 50 mL of dimethylformamide was added dropwise. Then, after the mixture was agitated at room temperature for 8 h, the mixture was allowed to stand overnight. The obtained mixture was added to 900 mL of ice water, followed by neutralization with dilute hydrochloric acid. After about 30 min, the deposited crystals were filtered out and washed with water. Then, they were recrystallized and refined by means of acetonitrile, forming 2.8 g of yellow acicular crystals.

(Yield is 72%)

The results of elemental analysis are listed below.

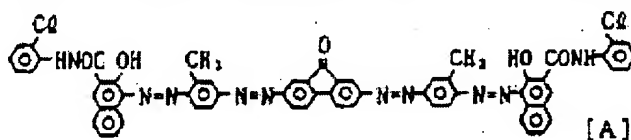
		C (%)	H (%)	N (%)
①	計算値 *	86.38	5.91	3.60
②	実験値	86.30	5.87	3.51

\* C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N O

Key: 1 Computed data  
2 Experimental data

### Application Example 1

0.45 part of the bisazo compound represented by the following formula (A)



and 0.45 part of polyester resin (Pylon 200, product of Toyobo Co., Ltd.) were dispersed in 50 parts of cyclohexanone by means of a sand grinder. By means of a film applicator, the obtained dispersion of the bisazo compound was coated and dried on a 100-μm-thick aluminum-coated mylar film to form a layer with a dry thickness of 0.3 g/m<sup>2</sup>. On this obtained charge generation

layer, a 16- $\mu\text{m}$ -thick (dry film thickness) charge transport layer was formed by coating a solution prepared by dissolving 70 parts of styryl compound (3) and 70 parts of polycarbonate resin (K-1300, product of Teijin Ltd.) in 400 parts of 1,4-dioxane. In this way, an electrophotographic photosensitive material having a 2-layer photosensitive layer was obtained.

With a commercially available electrophotographic copier (EP-470Z, product of Minolta Camera Co., Ltd.), the following test was performed for the obtained photosensitive material. Corona charging was performed at -6 kV, the initial surface potential  $V_0$  (V), the exposure quantity  $E_{1/2}$  (lux  $\cdot$  sec) for reducing the potential to 1/2 the initial potential, and the dark decay rate  $\text{DDR}_1$  (%) with respect to the initial potential after allowing to stand in the dark for 1 sec were measured.

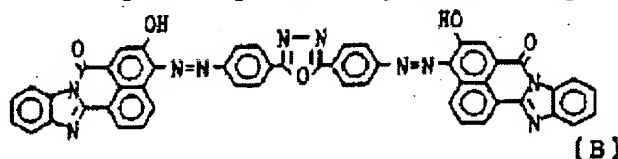
#### Application Examples 2-4

Also, using the same method and the same constitution as those in Application Example 1, photosensitive material samples were prepared except that styryl compounds (4), (5), (7) were used in place of said styryl compound (3) used in Application Example 1.

For the obtained photosensitive materials, the same method as that in Application Example 1 was adopted to measure the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$ , and  $\text{DDR}_1$ .

#### Application Example 5

0.45 part of the bisazo compound represented by the following formula (B)



and 0.45 part of polystyrene resin (molecular weight 40,000) were dispersed in 50 parts of cyclohexane by means of a sand grinder. The obtained dispersion of bisazo compound was coated with a film applicator and dried on a 100- $\mu\text{m}$ -thick aluminum-coated mylar film to form a layer with a dry thickness of 0.3  $\text{g}/\text{m}^2$ . On this obtained charge generation layer, a 16- $\mu\text{m}$ -thick (dry film thickness) charge transport layer was formed by coating a solution prepared by dissolving 70 parts of styryl compound (10) and 70 parts of polyacrylate resin (U-100, product of Unitika Ltd.) in 400 parts of 1,4-dioxane. In this way, an electrophotographic photosensitive material having a 2-layer photosensitive layer was obtained.

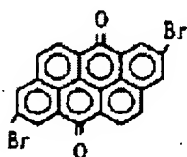
### Application Examples 6-8

Photosensitive materials were prepared using the same method as that in Application Example 5, except that instead of styryl compound (10) used in Application Example 5, styryl compounds (11), (12) and (13) were used.

For the obtained photosensitive materials, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

### Application Example 9

0.45 part of the polycyclic quinone-based pigment represented by the following formula (C)



(C)

and 0.45 part of polycarbonate resin (Panlite K-13000, product of Teijin Ltd.) were dispersed in 50 parts of dichloroethane by means of a sand grinder.

The obtained dispersion of the polycyclic quinone-based pigment was coated with a film applicator and dried on a 100- $\mu$ m-thick aluminum-coated mylar film to form a layer with a dry thickness of 0.4 g/m<sup>2</sup>. On this obtained charge generation layer, a 18- $\mu$ m-thick (dry film thickness) charge transport layer was formed by coating a solution prepared by dissolving 60 parts of styryl compound (20) and 50 parts of polyacrylate resin (U-100, product of Unitika Ltd.) in 400 parts of 1,4-dioxane.

In this way, an electrophotographic photosensitive material having a 2-layer photosensitive layer was obtained. For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

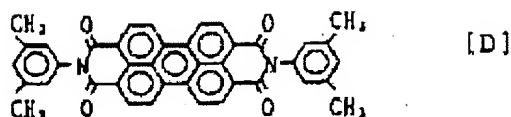
### Application Examples 10-11

Photosensitive materials were prepared in the same structure and using the same method as that in Application Example 9, except that instead of styryl compound (20) used in Application Example 9, styryl compounds (21), (25) were used.

For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

### Application Example 12

0.45 part of a perylene-based pigment represented by the following formula (D)



and 0.45 part of butyral resin (BX-1, product of Sekisui Chemical Co., Ltd.) were dispersed in 50 parts of dichloroethane by means of a sand grinder.

The obtained dispersion of perylene-based pigment was coated with a film applicator and dried on a 100- $\mu\text{m}$ -thick aluminum-coated mylar film to form a layer with a dry thickness of 0.4  $\text{g}/\text{m}^2$ . On this obtained charge generation layer, a 18- $\mu\text{m}$ -thick (dry film thickness) charge transport layer was formed by coating a solution prepared by dissolving 50 parts of styryl compound (26) and 50 parts of polycarbonate resin (PC-2, product of Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) in 400 parts of 1,4-dioxane.

In this way, an electrophotographic photosensitive material having a 2-layer photosensitive layer was obtained. For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $\text{DDR}_1$ .

#### Application Examples 13-14

Photosensitive materials were prepared with the same structure and using the same method as that in Application Example 12, except that instead of styryl compound (26) used in Application Example 12, styryl compounds (24), (28) were used.

For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $\text{DDR}_1$ .

#### Application Example 15

0.45 part of titanyl phthalocyanine and 0.45 part of butyral resin (BX-1, product of Sekisui Chemical Co., Ltd.) were dispersed in 50 parts of dichloroethane by means of a sand grinder.

The obtained dispersion of phthalocyanine was coated with a film applicator and dried on a 100- $\mu\text{m}$ -thick aluminum-coated mylar film to form a layer with a dry thickness of 0.3  $\text{g}/\text{m}^2$ . On this obtained charge generation layer, a 18- $\mu\text{m}$ -thick (dry film thickness) charge transport layer was formed by coating a solution prepared by dissolving 50 parts of styryl compound (7) and 50 parts of polycarbonate resin (PC-Z, product of Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.) in 400 parts of 1,4-dioxane.

In this way, an electrophotographic photosensitive material having a 2-layer photosensitive layer was obtained. For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $\text{DDR}_1$ .

#### Application Examples 16-17

Photosensitive materials were prepared with the same structure and using the same method as that in Application Example 15, except that instead of styryl compound (7) used in Application Example 15, styryl compounds (13) and (18) were used.

For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

#### Application Example 18

50 parts of copper phthalocyanine and 0.2 part of copper tetranitrophthalocyanine were dissolved in 500 parts of 98% concentrated sulfuric acid while being well agitated. The solution was poured into 5000 parts of water. After the photoconductive material composition of copper phthalocyanine and copper tetranitrophthalocyanine was dissipated, it was filtered out, water washed, and dried under reduced pressure at 120°C.

10 parts of the obtained photoconductive composition prepared above were mixed with 22.5 parts of thermosetting acrylic resin (Acrydick A 405, product of Dai-Nippon Ink Co., Ltd.), 7.5 parts of melamine resin (Superbeckamine J 820, product of Dai-Nippon Ink Co., Ltd.), and 15 parts of said styryl compound (3) together with 100 parts of a 1:1 mixture of methyl ethyl ketone and xylene as a mixed solvent, and the mixture was dispersed for 48 h to form a photosensitive solution. The solution was then coated on an aluminum substrate, and was dried to form a photosensitive material having a photosensitive layer with thickness of about 15  $\mu\text{m}$ .

For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 1 (except that the corona charging was performed at +6 kV) was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

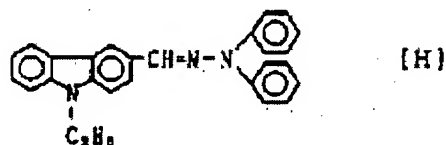
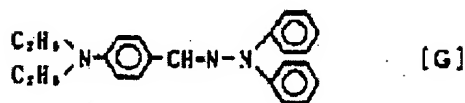
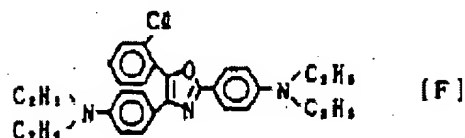
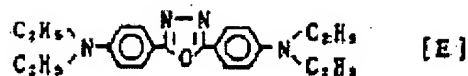
#### Application Examples 19-21

Photosensitive materials were prepared with the same structure and using the same method as that in Application Example 18, except that instead of styryl compound (3) used in Application Example 18, styryl compounds (20), (33), (38) were used.

For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 18 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

#### Comparative Examples 1-4

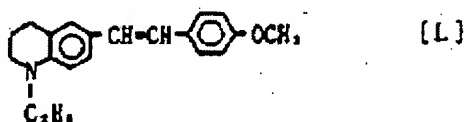
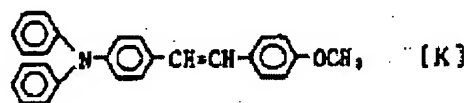
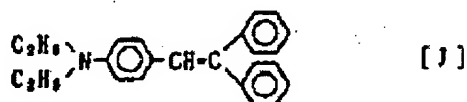
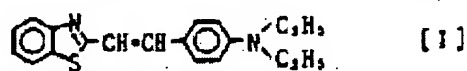
Photosensitive materials were prepared with the same structure and using the same method as that in Application Example 18, except that instead of the styryl compound used in Application Example 18, the following listed compounds (E), (F), (G), (H) were used.



For the obtained photosensitive materials, the same method as that in Application Example 18 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

#### Comparative Examples 5-8

Photosensitive materials were prepared with the same structure and using the same method as that in Application Example 18, except that instead of styryl compound (6) used in Application Example 18, the following listed compounds (I), (J), (K), (L) were used.



For the obtained photosensitive material, the same method as that in Application Example 18 was adopted to determine the values of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$ .

Table 1 lists the results of measurement of  $V_0$ ,  $E_{1/2}$  and  $DDR_1$  of the photosensitive materials prepared in Application Examples 1-21 and Comparative Examples 1-8.

As can be seen from Table 1, for the photosensitive materials of the present invention, either the laminated type or single-layer type, the charge holding property is sufficient, the dark

decay rate is sufficiently low for good use as photosensitive material, and the sensitivity is also high as can be seen from the data.

Also, an actual copying test was performed on a commercially available electrophotographic copier (EP-350Z, product of Minolta Camera Co., Ltd.) for the photosensitive material prepared in Application Example 18 by copying 1,000 sheets in the repeated positive charging mode. The gradation was found to be excellent, there was no variation in sensitivity and vivid pictures could be obtained for both the first and last copies. This indicates that the photosensitive material of the present invention also has a high stability in the repetitive operation characteristics.

Table 1

	$V_0$ (V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)	DDR <sub>1</sub> (%)
① 实施例 1	-660	1.2	2.7
实施例 2	-650	0.8	3.1
实施例 3	-660	0.7	2.8
实施例 4	-660	0.7	2.6
实施例 5	-650	1.0	3.5
实施例 6	-660	0.9	2.8
实施例 7	-650	0.8	3.2
实施例 8	-660	1.0	2.7
实施例 9	-670	1.2	2.3
实施例 10	-660	1.3	2.6
实施例 11	-670	1.0	2.4
实施例 12	-660	1.3	2.8
实施例 13	-670	1.8	2.3
实施例 14	-670	1.5	2.4
实施例 15	-660	0.7	2.7
实施例 16	-650	0.6	3.1

Key: 1      Application Example

Table 1 (continued).

	$V_p$ (V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)	DDR <sub>1</sub> (%)
①	实施例17	- 6 6 0	0.8
	实施例18	+ 6 2 0	0.9
	实施例19	+ 6 1 0	0.8
	实施例20	+ 6 1 0	1.0
	实施例21	+ 6 2 0	0.7
②	比较例1	+ 6 2 0	36.0
	比较例2	+ 6 0 0	5.7
	比较例3	+ 6 0 0	3.2
	比较例4	+ 6 1 0	4.7
	比较例5	+ 6 2 0	15.0
	比较例6	+ 6 1 0	5.8
	比较例7	+ 6 0 0	6.5
	比较例8	+ 6 2 0	8.3

Key: 1 Application Example  
2 Comparative Example

### Effects of the invention

The present invention provides a type of photoconductive compound that can be used in preparing photosensitive materials.

The styryl compound as the photoconductive composition in the present invention is especially useful as a charge-transporting substance.

The photosensitive material having the styryl compound of the present invention has excellent characteristics, such as sensitivity, charge-transport property, initial surface potential, dark decay rate, etc. Also, it has little optical fatigue in repeated operations.

### Brief description of the figures

Figures 1-5 are schematic diagrams illustrating the photosensitive material of the present invention. Figures 1, 4 and 5 illustrate the structure of the dispersion type photosensitive material having a photosensitive layer laminated on an electroconductive substrate. Figures 2 and 3



illustrate the structure of the function-separation type photosensitive material having a charge generation layer and a charge transport layer laminated on an electroconductive substrate.

- 1 Electroconductive substrate
- 2 Charge-transporting substance
- 3 Photoconductive substance
- 4 Photosensitive layer
- 5 Charge transport layer
- 6 Charge generation layer
- 7 Surface protective layer
- 8 Intermediate layer

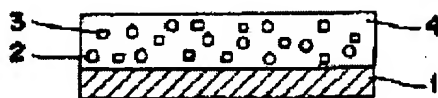


Figure 1

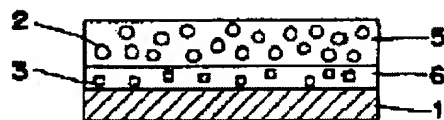


Figure 2

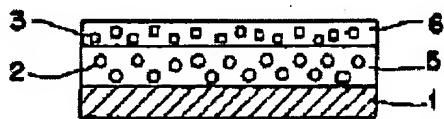


Figure 3

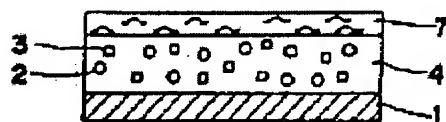


Figure 4

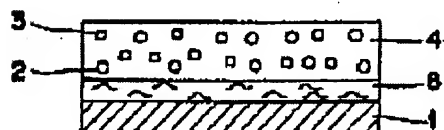


Figure 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**